

界面改性对聚丙烯-玻璃纤维复合材料力学性能影响

黄云刚 黄维龙 洪浩群 张海燕

Effect of interface modification on mechanical properties of polypropylene-glass fiber composites

HUANG Yungang, HUANG Weilong, HONG Haoqun, ZHANG Haiyan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改性纳米或微米SiO₂的分散方法对木粉-SiO₂/聚丙烯复合材料力学性能的影响

Effect of dispersion method of modified nano or micro SiO₂ on mechanical properties of wood flour-SiO₂/polypropylene composites

复合材料学报. 2019, 36(11): 2603-2613 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190227.001>

汉麻纤维表面改性对其增强聚丙烯复合材料性能及挥发性有机化合物释放影响

Effect of hemp fiber modification on the properties and volatile organic compounds emission of its reinforced polypropylene composites

复合材料学报. 2018, 35(4): 804-814 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.002>

纳米增韧三维正交玻璃纤维机织物增强环氧树脂复合材料的力学性能

Mechanical properties of 3D orthogonal glass fiber woven fabric reinforced epoxy resin composites with nano clay modification

复合材料学报. 2020, 37(2): 252-259 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190513.001>

稀土改性剂对玻璃纤维-SiO₂/聚四氟乙烯复合材料性能的影响

Effect of rare earth modifier on properties of glass fiber-SiO₂/polytetrafluoroethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1428-1435 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.006>

激光改性纤维对其增强环氧树脂复合材料力学性能的影响

Effect of laser modified fiber on mechanical properties of fibers reinforced epoxy resin composites

复合材料学报. 2017, 34(12): 2708-2714 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170329.001>

聚丙烯接枝马来酸酐改性纳米ZnO/聚丙烯复合材料的成核结晶行为及力学性能

Nucleation and crystallization and mechanical properties of nano-ZnO/polypropylene composites modified by maleic anhydride grafted polypropylene

复合材料学报. 2017, 34(7): 1526-1532 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161115.005>

界面改性对聚丙烯-玻璃纤维复合材料力学性能影响



分享本文

黄云刚, 黄维龙, 洪浩群*, 张海燕*

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510000)

摘要: 聚合物的填充改性及共混改性是通用塑料高性能化的重要方法。界面相容性是聚合物改性通常遇到的问题, 如何提高复合材料界面相容性以及探索界面相容性和泊松比相关性仍然是聚合物改性重要的话题。采用固相法制备三元单体接枝聚丙烯 (GPP), 与玻璃纤维和聚丙烯共混制备聚丙烯-玻璃纤维 (PP-GF) 复合材料。采用视频引伸计、差示扫描量热法、扫描电镜、红外光谱、动态流变测试、万能拉力试验等分析测试方法表征复合材料的结构与性能。结果表明, GPP 的加入提高 PP-GF 复合材料界面强度。随着 GPP 增加, 储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 都在增加, G' 增加的幅度大于 G'' , 因此复合材料体系表现出弹性行为要明显大于粘性行为。添加 7wt%GPP 的 PP-GF 复合材料力学性能最佳, 通过 Cole-Cole 曲线得到了验证。红外光谱和扫描电镜结果表明, GPP 和玻璃纤维形成了界面层, 改善了树脂与玻璃纤维界面相容性, 提高了玻璃纤维在聚丙烯中应力传递。GPP 作为 PP-GF 复合材料提高界面相容性改性剂, PP-GF 复合材料拉伸时形成了更大的横向应变, 且泊松比变小, 提高了复合材料的力学性能。

关键词: 玻璃纤维; 聚丙烯; 相容剂; 泊松比; 界面改性; 横向应变; 聚合物改性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)07-3156-11

Effect of interface modification on mechanical properties of polypropylene-glass fiber composites

HUANG Yungang, HUANG Weilong, HONG Haoqun*, ZHANG Haiyan*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The filling modification and blending modification of polymers were important methods for the high performance of general plastics. Interfacial compatibility was a common problem in polymer modification. How to improve the interfacial compatibility of composites and explore the correlation between interfacial compatibility and Poisson's ratio are still important topics in polymer modification. Ternary monomer graft polypropylene (GPP) was prepared by solid phase method and blended with glass fiber and polypropylene to prepare polypropylene/glass fiber composites. The structure and properties of the composites were characterized by video extensometer, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, dynamic rheological test and universal tensile test. The results show that the addition of GPP compatibilizer improve the interfacial strength of polypropylene-glass fiber composites. With the increase of GPP compatibilizer, the storage modulus (G') and loss modulus (G'') are both increasing, and the increase of G' is greater than that of G'' . Therefore, the elastic behavior of the composite system is significantly greater than that of the viscous behavior. The mechanical properties of polypropylene-glass fiber composite with 7wt% GPP are the best, which was verified by Cole-Cole curve. The re-

收稿日期: 2021-06-07; 修回日期: 2021-08-13; 录用日期: 2021-08-29; 网络首发时间: 2021-09-16 14:41:49

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.006>

基金项目: 东莞创新研究项目 (20200607212008); 广东省科技规划项目 (2014A010105047); 广东省科技规划项目 (201707010367); 广东省自然科学基金 (20211110405)

通信作者: 洪浩群, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为聚合物加工 E-mail: pshqho-ng@gmail.com;

张海燕, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为超级电容器、导热聚合物基材料 E-mail: hyzhang@gdut.edu.cn

引用格式: 黄云刚, 黄维龙, 洪浩群, 等. 界面改性对聚丙烯-玻璃纤维复合材料力学性能影响 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3156-3166.

HUANG Yungang, HUANG Weilong, HONG Haoqun, et al. Effect of interface modification on mechanical properties of polypropylene-glass fiber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3156-3166(in Chinese).

sults of infrared spectroscopy and scanning electron microscopy show that the GPP compatibilizer form an interfacial layer with the glass fiber, which improve the interfacial compatibility between the resin and the glass fiber and enhance the stress transfer of the glass fiber in the polypropylene matrix. GPP was used as a modifier to improve the interfacial compatibility of PP-GF composites. As a modifier to improve the interfacial compatibility of PP-GF composites, larger transverse strain and smaller Poisson's ratio are formed during the tensile process, which improve the mechanical properties of the composites.

Keywords: glass fiber; polypropylene; compatibilizer; poisson's ratio; interfacial modification; lateral strain; polymer modification

聚丙烯 (PP) 是一种非常具有应用前景的通用高分子材料, 通过添加各种填料与 PP 复合是 PP 等通用高分子高性能化、降低成本和拓展应用领域的主要方法之一。但填料与 PP 的界面相容性较差, 影响填料在基体中分散, 限制聚丙烯基复合材料综合性能的提高。增强填料与 PP 之间的界面相互作用, 是改善填料与 PP 的界面相容性, 提高聚丙烯基复合材料力学性能的关键^[1-2]。添加界面相容剂是有效改善聚合物基复合材料界面相容性的主要方法^[3-12]。

常用的界面相容剂有马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH)。添加 PP-g-MAH 可以提高填料和基体树脂的界面粘结性能^[8-9], 增强填料在 PP 中的分散, 促进 PP 的异相成核结晶, 提高聚丙烯复合材料的力学性能^[10-12]。对于亲水性较强的填料, 采用 PP-g-MAH 是改善填料与 PP 等憎水性聚合物的界面相容性的有效手段^[3-4]。Agarwal 等^[3-4] 为了提高 PP/剑麻纤维 (SiF)/纤维素纳米晶 (CNC) 复合材料的力学性能, 采用 PP-g-MAH 作为相容剂, 改善了填料在基体分散性, 从而有效提高 PP/SiF 复合材料的力学性能。对于亲水性较弱的填料, 表面处理与 PP-g-MAH 相结合的方式也取得良好的效果^[5-6], 例如将石墨表面处理与 PP-g-MAH 相结合能有效提高尼龙/聚丙烯/石墨纳米复合材料的力学性能^[5]。

但 PP-g-MAH 对 PP-GF 复合材料性能提升有限, 性能稳定性不高, 而且 PP-g-MAH 的接枝率较低, 难以赋予界面良好的应变能力, 且 PP-g-MAH 在复合材料界面处的粘结形态不易表征。需要开发更高效、更稳定以及具有一定应变能力的界面相容剂。

另一方面, 目前所研究的界面相容剂对聚丙烯复合材料力学性能的影响主要针对拉伸性能、弯曲性能和冲击性能, 对泊松比的研究较少。

泊松比是一种基本的应变特性, 它将产生的横向应变与施加的轴向应变联系起来, 复合材料

弹性应变快速积累产生泊松比, 虽然这个理论上可以是负的, 但大多数材料难以实现负泊松比。负泊松比可以赋予复合材料优异的抗冲击性能, 在膨胀结构中已经观察到负值^[13-18]。水泥基聚合物通过结构设计具有一定的负泊松比特性, 对水泥砂浆复合材料实现了消除分层和降低脆性的目的^[19]。杨霞等^[20] 制备出具有负泊松比效应的聚烯烃共混物, 通过微观结构观察证明了是由于内部发生了空化作用。

目前对复合材料界面相容性的研究已经非常广泛, 但对聚丙烯复合材料界面相容性与泊松比的关系的研究鲜有报道。本论文采用固相法合成三单体相容剂作为界面改性剂, 研究界面相容性和 PP-GF 复合材料力学性能关系, 通过观察横向应变和泊松比, 为今后探究泊松比分析复合材料力学性能提供一定方向。

1 实验部分

1.1 原材料

主要实验材料如表 1 所示。

1.2 三元单体接枝聚丙烯 (GPP) 的合成与表征

通过固相法制备三元单体接枝聚丙烯, 反应过程如图 1 所示。将少量的二甲苯用作聚丙烯的溶胀剂, 增加反应单体对聚丙烯的渗透性。再按比例加入一定量的马来酸酐 (MAH)、丙烯酸丁酯 (BA) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 搅拌反应 0.5 h, 其目的是让三种单体渗透聚丙烯中, 接着过氧化二异丙苯 (DCP) 引发聚丙烯反应。在搅拌下于 128℃ 进行反应 3.5 h, 用二甲苯抽提 12 h, 以去除未反应的单体, 并将反应物在烘箱中于 90℃ 干燥 24 h 备用, 用作制备聚丙烯-玻璃纤维复合材料的界面改性剂。提纯后的 GPP 和参照样 PP013 (CPP) 的红外光谱结构如图 2 所示, 分别在 1 728 cm⁻¹、1 782 cm⁻¹ 和 1 854 cm⁻¹ 处出现红外光谱峰, 通过基团识别可以发现是聚丙烯上接枝的马来酸酐、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。因此,

表 1 主要实验材料
Table 1 Experimental materials

Raw materials	Grade	Production company
Polypropylene (PP)	013	Maoming Petro-Chemical Shihua Co., Ltd.
Maleic anhydride (MAH)	AR	Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd.
Methyl methacrylate (MMA)	AR	Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd.
Butyl acrylate (BA)	AR	Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd.
Xylene	AR	Tianjin Damao Chemical Reagent Factory
Short glass fibre (SGF)	ECS 10-3	Taiwan Fiberglass Co., Ltd.
Dicumyl peroxide (DCP)	AR	Tianjin Damao Chemical Reagent Factory

聚丙烯和三种反应单体之间的接枝共聚是成功的。红外光谱定量分析是表征单体接枝率的有效方法，该单体接枝率与其官能团在 FTIR 图谱上峰面积成正比^[21]。陈森灿等^[22]采用红外光谱测试马来酸酐在聚丙烯上的接枝率，通过滴定法拟合出了红外定量校准曲线，拟合曲线为 $Y=0.14413+1.57244X$ ； Y 表示马来酸酐接枝红外谱图峰面积与聚丙烯特征红外谱图峰面积的比值。根据图 2 通过官能团红外谱图峰获得的积分，最后计算 GPP 中三元单

体接枝比为 $G_{MAH} : G_{MMA} : G_{BA}=1.3 : 1.44 : 1$ ，由此可以看到 MMA 在 GPP 里接枝率是最高的。

1.3 聚丙烯-玻璃纤维复合材料的制备

首先将玻璃纤维在 120℃/5 h 条件下干燥，将样品按表 2 的配方配好后在混合机中混合均匀，接着使用长度/直径比 $L/D = 42$ 的挤出机生产(图 3)。设定挤出机温度为 200~210℃，挤出机螺杆速度为 120 r/min。随后挤出在冷却水槽中冷却造粒，并在 95℃ 的烘箱中干燥 4 h。其中第二阶

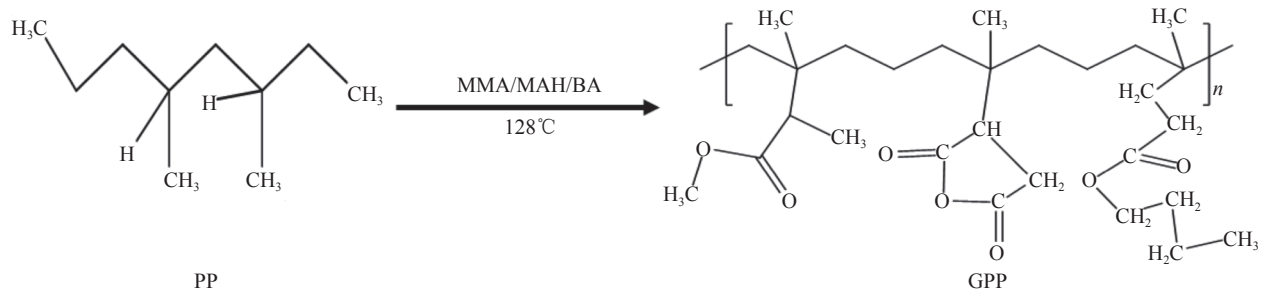


图 1 三元单体接枝聚丙烯 (GPP) 制备过程

Fig. 1 Preparation process of ternary monomer graft polypropylene (GPP)

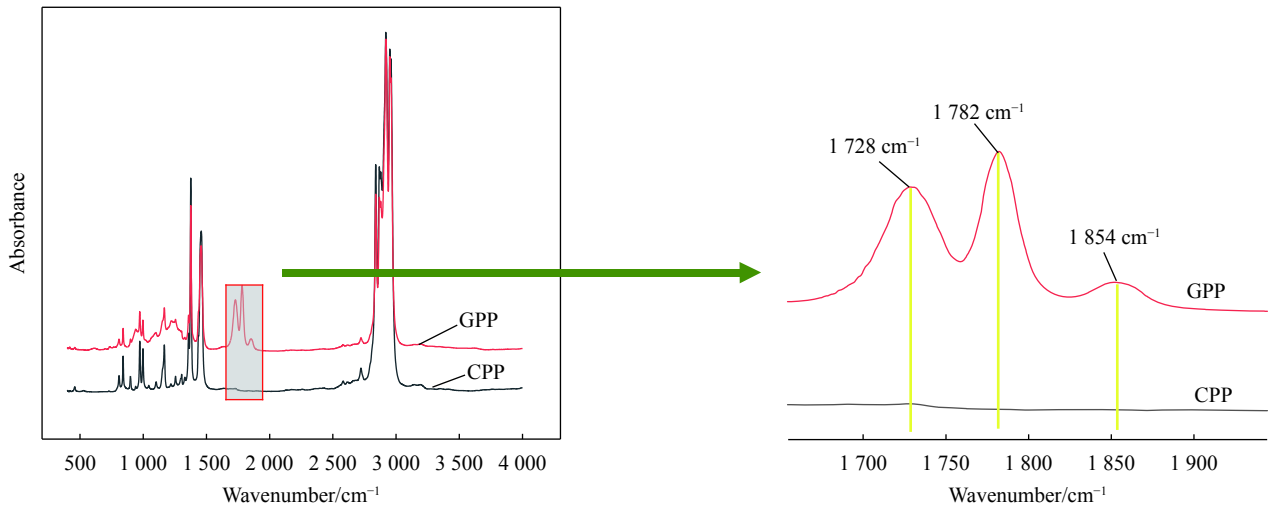


图 2 GPP 和聚丙烯 013 (CPP) 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of GPP and polypropylene 013 (CPP)

表 2 PP-GF 复合材料的配比

Table 2 Formulation of PP-GF composites

PP/wt%	Glass fiber/wt%	GPP/wt%
100	0	0
70	30	0
69	30	1
67	30	3
65	30	5
63	30	7
61	30	9
59	30	11

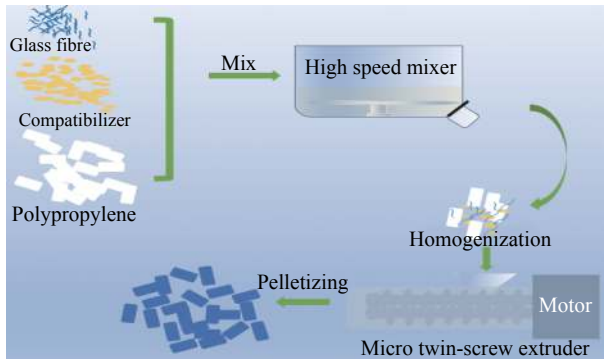


图 3 聚丙烯-玻璃纤维复合材料制备过程

Fig. 3 Preparation process of polypropylene glass fiber composites

段将聚丙烯复合材料样品在前端以 220℃，中间 210℃ 和后端 200℃ 的温度条件下注塑成型。注射速率为 55 mm/s，并且将样品在注射模具中的冷却时间设置为 10 s。样品如图 4 所示，拉伸试样按照尺寸 150 mm×10 mm×4 mm 制备，弯曲试样

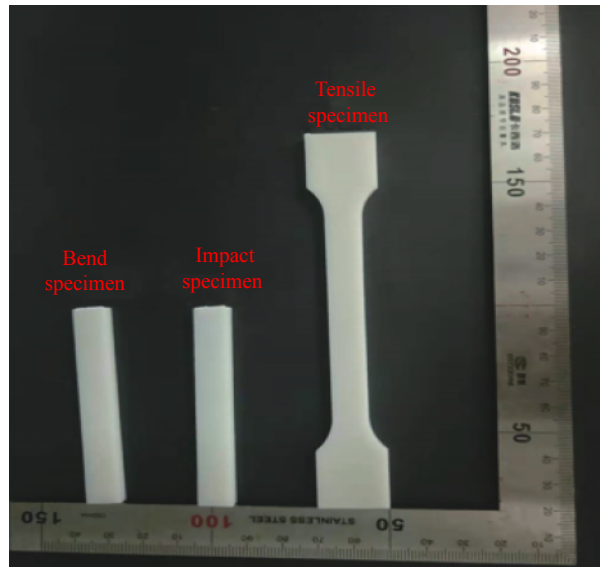


图 4 聚丙烯-玻璃纤维复合材料测试试样光学照片

Fig. 4 Optical photos of polypropylene-glass fiber composite test sample

按照尺寸 80 mm×10 mm×4 mm 制备，和简支梁无缺口试样按照 80 mm×10 mm×4 mm 制备。

1.4 测试与表征

1.4.1 差示扫描量热测试

使用梅特勒-托利多 DSC3 进行差示扫描量热分析。将样品在氮气气氛下以 10℃/min 的速率从室温加热至 205℃，并保持 5 min 消除任何残余应力。在第二阶段，将样品以 10℃/min 的冷却速率冷却至室温。第三阶段将样品以 10℃/min 升温至 210℃。第二阶段放热峰的最高温度被认为是复合材料的结晶温度 (T_c)。第三阶段将吸收峰的最高温度作为复合材料的熔融温度 (T_m)。

1.4.2 PP-GF 复合材料的机械性能测试

使用 SAAS(型号 EUT4104) 万能拉力试验机进行拉伸测试，拉伸速率为 50 mm/min，测试方法执行 ISO527 标准^[23]。弯曲强度和弯曲模量其称重传感器的能力为 10 kN，十字头速度为 2 mm/min，测试方法执行 ISO178 标准^[24]。用 HIT-2492 型(承德金建检测仪器有限公司)冲击试验机进行简支梁冲击强度试验，测试方法执行 ISO179 标准^[25]，摆锤冲击能 2.75 J。对于每种配方下的每种性能，至少要进行 5 次重复测试。

1.4.3 聚丙烯复合材料界面粘结强度与相容性的表征

Turcsanyi 等^[26] 提出下式来表示复合材料的拉伸强度与材料组成依赖性的关系：

$$\sigma = \gamma^n \sigma_0 \frac{1-\varphi}{1+2.5\varphi} \exp(B\varphi) \tag{1}$$

其中： σ 和 σ_0 分别表示复合材料与基体的实际强度； γ 是材料的相对伸长值； n 是基体材料的应变硬化指数； B 是填料的所能承受载荷的能力，与界面粘结强度相关； φ 代表填充料在复合材料中所占的体积分数。当变形较小时， γ^n 可以忽略不计，此时 B 与界面粘结强度相关。取对数得到下式：

$$\ln \sigma_T = \ln \left(\sigma \frac{1+2.5\varphi}{1-\varphi} \right) = \ln \sigma_0 + B\varphi \tag{2}$$

其中， $\ln \sigma_T$ 与填充料的含量成线性关系， B 为斜率^[27]。因此，通过公式 (2) 可获得界面参数 B 表征 PP-GF 复合材料的界面相容性。

1.4.4 PP-GF 复合材料剪切流变测试表征

采用旋转流变仪 (MCR702) 测量聚丙烯复合材料的流变特性。温度设置为 180℃，剪切应变为 1%，角频率为 1~1 000 rad/s，样品厚度为 1 mm，

测试 PP-GF 复合材料的复数粘度、储能模量和损耗模量。

1.4.5 PP-GF 复合材料界面形貌表征

采用日本株式会社日立高新技术公司的 S-3400N-II 环境扫描电子显微镜进行对 PP-GF 复合材料拉伸试样拉断面结构和形态进行微观形貌分析，测试场压为 20 kV。在真空镀膜机中溅射并喷涂金表面以增加表面导电性，在扫描电子显微镜下观察并分析了复合材料玻璃纤维表面微观结构。

1.4.6 PP-GF 复合材料红外光谱分析

采用 DSC3 傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析样品，分辨率设定为 4 cm⁻¹，扫描范围 400~4 000 cm⁻¹。将 PP-GF 复合材料的聚丙烯用二甲苯溶解，剩下的玻璃纤维采用 KBr 压片制样。

1.4.7 PP-GF 复合复合材料泊松比测试

将视频引伸计 (LVE) 与 SAAS(型号 EUT4104) 万能拉力试验机进行连接，拉伸速率为 0.5 mm/min，横向标距 8 mm，轴向标距是 80 mm，视频引伸计可同时进行纵向、横向两种应变进行测量，实时得到并展现试件的纵向和横向应变曲线。

LVE 是一种非接触式实时高精度应变测量系统，它基于单独的相机及实时图像处理算法，通过拍摄实验过程的图像，分析图像特征变化和可动态测量试件应变变化，精准快速实现传统引伸计的功能。

2 结果与讨论

2.1 GPP 对 PP-GF 复合材料的力学性能

对于制备复合材料，合适的界面改性能提高复合材料力学性能^[2,28]。图 5 表示 GPP 添加量 0wt% 至 11wt% 的 PP-GF 复合材料试样的无缺口冲击性能。随着 GPP 含量的增加，冲击性能先增加后下降，添加相容剂的冲击性能比没有添加相容剂的冲击性能在不同程度上都有所增加，说明 GPP 改善了玻璃纤维与聚丙烯树脂的界面相容性，提高了复合材料的防撞击能力。在制备聚丙烯复合材料中过多的相容剂并不能提高力学性能^[29-30]。从中可以看到添加 9wt% 相容剂时，PP-GF 复合材料冲击性能最好，相容剂添加量超过 9wt% 后冲击强度下降，说明过多的相容剂溢出了界面层外，减弱了聚丙烯分子链与分子链的相互作用，从而导致冲击下降。

图 6 表示添加 GPP 的 PP-GF 复合材料试样的拉伸强度和断裂伸长率。随着 GPP 的添加，拉伸

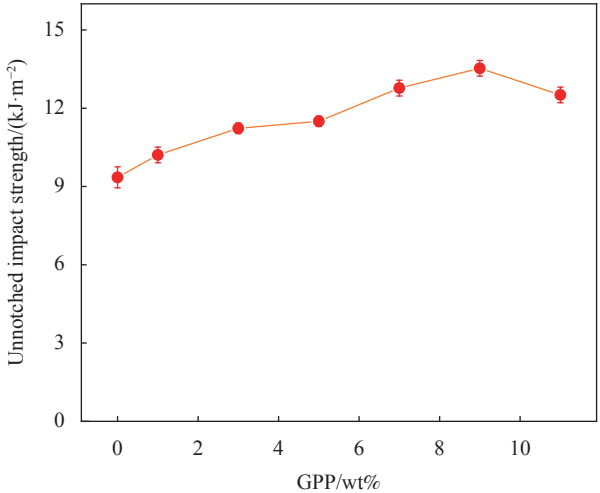


图 5 GPP 质量分数对 PP-GF 复合材料无缺口冲击性能影响

Fig. 5 Effect of mass fraction of GPP on unnotched impact properties of PP-GF composites

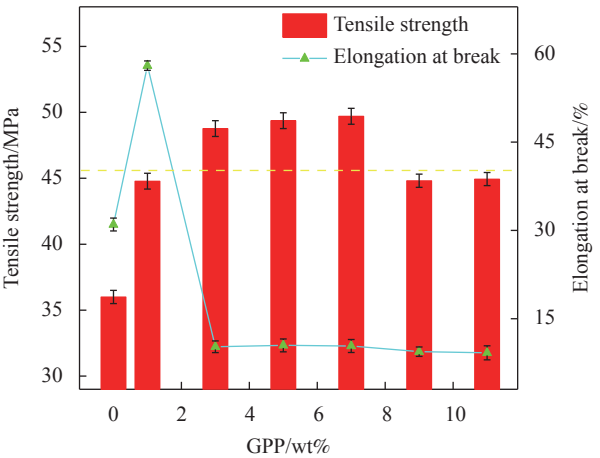


图 6 GPP 质量分数对 PP-GF 复合材料拉伸强度和断裂伸长率影响

Fig. 6 Effect of mass fraction of GPP on tensile strength and elongation at break of PP-GF composites

强度先增加后下降，在添加 7wt% 相容剂时拉伸强度最大，说明相容剂有助于提高复合材料拉伸强度，增加了玻璃纤维在聚丙烯中的应力传递，提高了拉伸破坏能力。在相容剂大于 9wt% 后拉伸强度趋于稳定，结果表明拉伸破坏主要是玻璃纤维脱粘或玻璃纤维断裂引起的，GPP 添加量超过 9wt% 后不能引起界面强度的提高。在添加 1wt% 相容剂时，断裂伸长率有较大提高，但随着相容剂添加大于 3wt% 后，断裂伸长率在下降后并且保持了稳定，表明复合材料中相容剂在一定添加后界面应变也趋于稳定。

图 7 为添加 GPP 的 PP-GF 复合材料试样的弯曲强度和弯曲模量。随着 GPP 含量的增加，PP-

GF 复合材料的弯曲强度和弯曲模量不断增加，在添加 7wt% 时达到最大，相容剂的加入提高了聚丙烯和玻璃纤维之间的界面强度，保持了玻璃纤维在聚丙烯中的稳定性，从而提高了复合材料的承载强度，相容剂大于 7wt% 时聚丙烯分子链之间的作用力减弱，弯曲强度就会降低。因此综合图 4~图 6 可以看到当 GPP 含量为 7wt% 时 PP-GF 复合材料的综合性能最好。

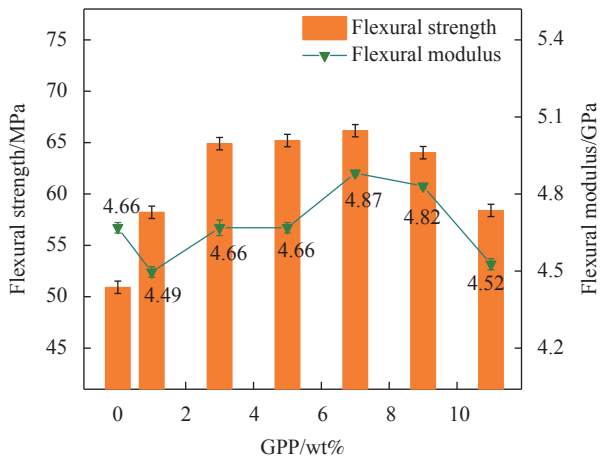


图 7 GPP 质量分数对 PP-GF 复合材料弯曲强度和弯曲模量影响
Fig. 7 Effect of mass fraction of GPP on flexural strength and flexural modulus of PP-GF composites

2.2 界面粘结强度参数 B 与相容剂的含量

通过公式 (2) 计算，PP013 密度为 0.9 g/cm³，玻璃纤维 (ECS10-3) 密度为 2.6 g/cm³，如图 8 中表示添加 GPP 的 PP-GF 复合材料的界面强度参数 B，分析了 GPP 对复合材料界面强度参数 B 影响，随

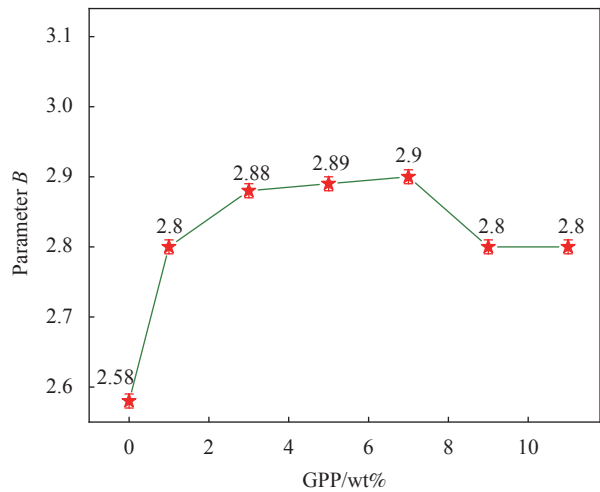


图 8 GPP 质量分数对 PP-GF 复合材料界面强度参数 B 影响
Fig. 8 Effect of mass fraction of GPP on interfacial strength parameter B of PP-GF composites

着 GPP 的增加，PP-GF 复合材料界面粘结强度参数 B 先增加后下降，在添加 7wt% 的相容剂时，界面粘结参数 B 达到最大。结果表明 GPP 在合适的添加范围内，增加了玻璃纤维与聚丙烯之间的结合力，改善了复合材料界面相容性，能够更好的传递树脂与玻璃纤维之间的应力，从而提高了拉伸强度。大于 7wt% 后，界面粘结参数 B 下降，主要是由于 GPP 含量过多外溢到了界面层外，影响了聚丙烯分子之间的相互作用，导致界面粘结参数 B 下降。

2.3 PP-GF 复合材料的 DSC 表征结果及分析

图 9 表示 GPP 不同含量的 PP-GF 复合材料的不同放热峰。随着 GPP 的添加量增加，0wt%GPP 的 T_c 为 126℃、11wt%GPP 的 T_c 为 122℃，PP-GF 复合材料的 T_c 在往低温区移动，可以判断 GPP 具有诱导成核作用，降低了结晶温度。图 10 中表示 GPP 不同含量的 PP-GF 复合材料的不同吸热峰。随着 GPP 的添加，0wt%GPP 的 T_m 为 168℃、11wt%GPP 的 T_m 为 163℃，T_m 也在往低温区域移动，可以判断 GPP 的存在诱导了分子链的蠕动，降低了聚丙烯分子之间的有序排列，降低了复合材料结晶度。图 9 和图 10 说明 GPP 改变了 PP-GF 复合材料内部结构，影响了力学性能。

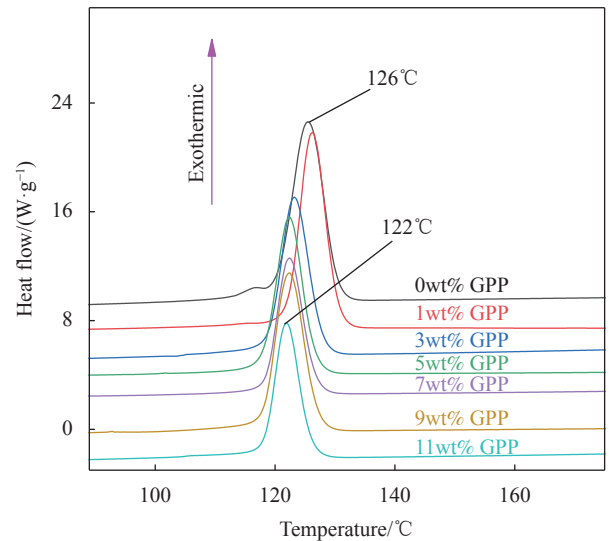


图 9 不同 GPP 质量分数的 PP-GF 复合材料的 DSC 放热峰
Fig. 9 DSC exothermic peaks of PP-GF composites with different GPP mass fractions

2.4 PP-GF 复合材料的旋转流变性能

聚偏氟乙烯/乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油共聚物 (PVDF/PTW) 在高频下出现假塑性流体剪切变稀行为 [31]。表征复合材料粘弹性行为

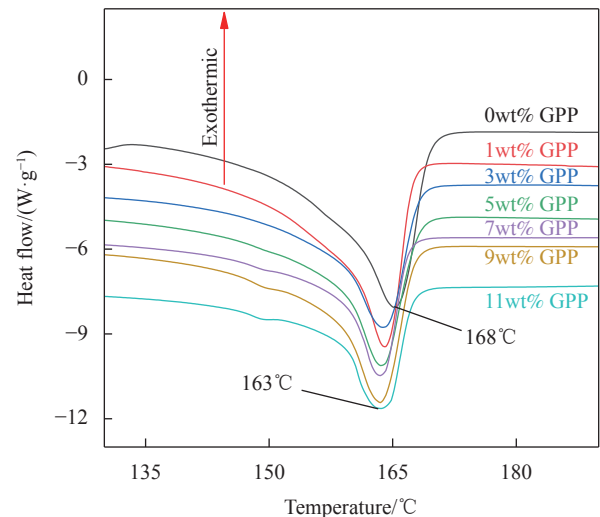


图 10 不同 GPP 质量分数的 PP-GF 复合材料的 DSC 吸热峰

Fig. 10 DSC endothermic peaks of PP-GF composites with different GPP mass fractions

的复数粘度 (η^*) 由实部纯粘度贡献 (η') 和虚部纯弹性贡献 (η'') 组成。图 11 为 180℃ 下不同含量 GPP 的 PP-GF 复合材料的角频率 (ω) 与 η^* 关系, 在高频区, PP-GF 复合材料呈现出假塑性流体剪切变稀行为, 随着相容剂增加, 假塑性流体出现的拐点向高 ω 移动。在同一 ω 下, GPP 增加复合材料的 η^* 也随之增加, 主要是因为 GPP 与玻璃纤维表面羟基形成了化学结合, 不能马上恢复, 所以 η^* 变化比较大。

PP-GF 复合材料的弹性、粘性大小分别由储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 进行描述。图 12 和图 13 为不同条件 ω 下添加 GPP 复合材料的储能模量和损耗模量, 随着 ω 的增加, PP-GF 复合材

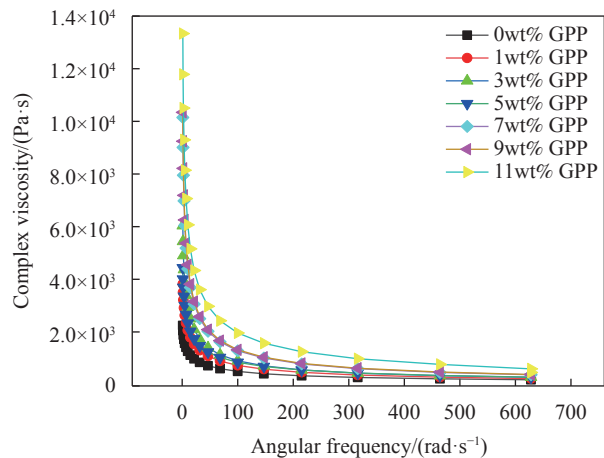


图 11 不同 GPP 质量分数 PP-GF 复合材料的复数粘度
Fig. 11 Complex viscosity of PP-GF composites with different GPP mass fractions

料的 G' 和 G'' 都在增加, 且随着 GPP 含量越多, G' 和 G'' 也同时增加, 可以看到 G' 增加的幅度大于 G'' 。说明在 180℃ 下复合材料熔体显示了高弹性, 进一步说明复合材料分子链有较好的相互作用力, 相容剂的加入增加了聚丙烯与玻璃纤维相互作用, 有效的改善了界面强度, 因此复合材料体系表现出弹性行为要明显大于粘性行为。

图 14 为 PP-GF 复合材料在不同 GPP 含量下的 Cole-Cole 曲线。若 Cole-Cole 曲线呈现一段圆弧时, 复合材料的相容性比较好; 若 Cole-Cole 曲

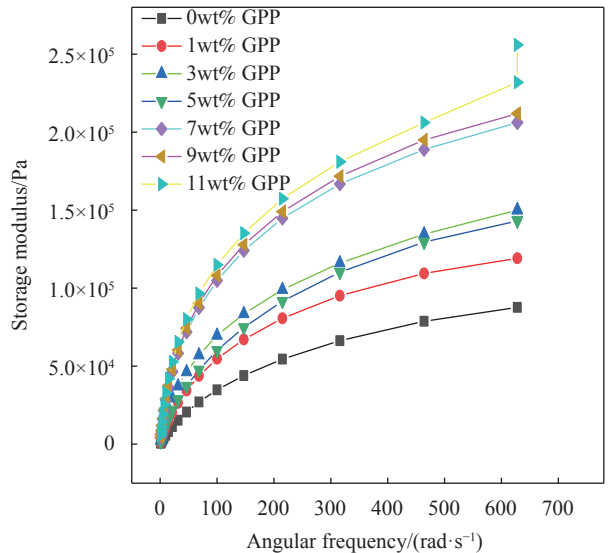


图 12 不同 GPP 质量分数 PP-GF 复合材料的储能模量
Fig. 12 Storage modulus of PP-GF composites with different GPP mass fractions

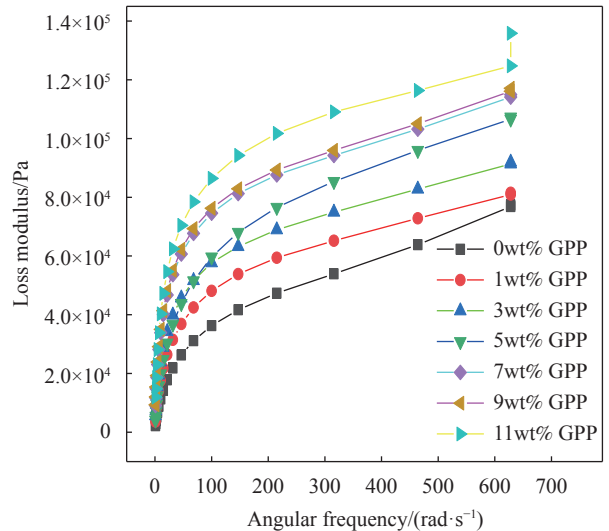


图 13 不同 GPP 质量分数 PP-GF 复合材料的损耗模量
Fig. 13 Loss modulus of PP-GF composites with different GPP mass fractions

线偏离圆弧呈现双峰或圆弧末端出现上翘时，复合材料发生相分离，表示有不同的松弛过程^[32-33]。可以看到，添加 0wt%GPP 复合材料曲线脱离了圆弧，出现了水平线，说明 0wt%GPP 的 PP-GF 复合材料相容性有限，玻璃纤维有团聚现象发生。添加 1wt%GPP、3wt%GPP、5wt%GPP、7wt%GPP、9wt%GPP 和 11wt%GPP 的复合材料都呈现一条光滑的弧线，说明添加 GPP 的 PP-GF 复合材料都有较好的相容性，玻璃纤维分散性比较好。添加 7wt%GPP 和 9wt%GPP 的复合材料曲线出现了重合，两者的分子之间的松弛行为较为吻合，结果表明添加 7wt% 的 GPP 时，PP-GF 复合材料界面相互作用最好。

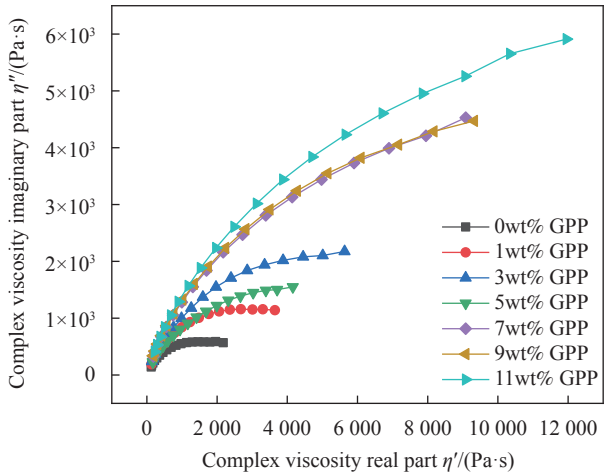


图 14 180℃ 下不同 GPP 质量分数的 PP-GF 复合材料的 Cole-Cole 图
Fig. 14 Cole-Cole diagram of PP-GF composites with different GPP mass fractions at 180℃

2.5 PP-GF 复合材料界面红外光谱

将添加 0wt%GPP 和 11wt%GPP 复合材料用二甲苯 120℃/24 h 萃取去除聚丙烯，清洗烘干，将留下的玻璃纤维进行红外光谱分析，得到 FTIR 图谱。如图 15 所示，通过添加 0wt%GPP 和 11wt%GPP 的样品红外对比发现，添加 11wt%GPP 的样品在 1 736 cm⁻¹ 和 1 786 cm⁻¹ 出现了红外峰，可以推断是羰基弯曲振动，而添加 0wt%GPP 样品中没有出现相应的峰，证明了 GPP 上的 MAH 与玻璃纤维上的羟基反应形成了有效的界面层，从而提高了纤维与树脂间的剪切强度。由此可以得出结论，GPP 上的基团与玻璃纤维形成了化学作用，改善了与聚丙烯界面强度，从而提高了力学性能。

2.6 PP-GF 复合材料断面层形貌的表征

图 16 表示添加 0wt%GPP、5wt%GPP 和 11wt%

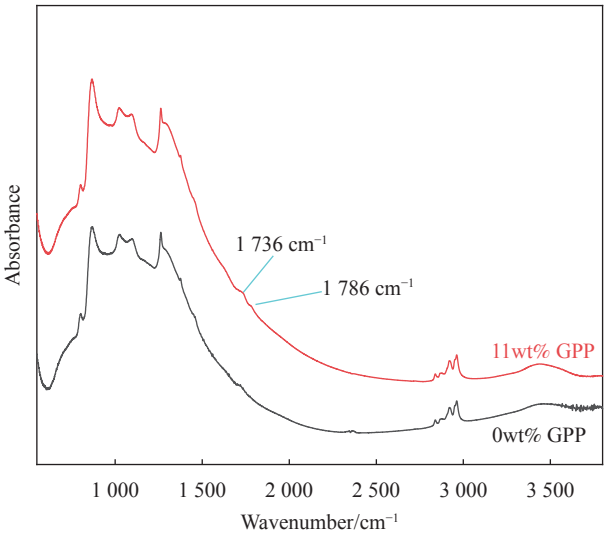


图 15 添加 0wt%GPP 和 11wt%GPP 的 PP-GF 复合材料的 FTIR 图谱
Fig. 15 FTIR spectra of PP-GF composites with 0wt%GPP and 11wt%GPP

GPP 的 PP-GF 复合材料拉伸试样拉断面 SEM 图像。可以看到 0wt%GPP 复合材料截面玻璃纤维表面比较光滑，断裂时玻璃纤维没有粘附聚丙烯树脂，说明聚丙烯没有附在玻璃纤维表面，推测发生了脆性断裂。添加 5wt%GPP 和 11wt%GPP 复合材料截面红色虚线圆圈处表面有残留物附在玻璃纤维上，说明 GPP 能与玻璃纤维形成化学作用，试样断裂时玻璃纤维被拔出，表面粘附有一定的聚丙烯树脂，推测发生有韧性断裂。结果证明 GPP 和玻璃纤维形成了界面层，能够提高玻璃纤维在聚丙烯上的应力传递，提升了力学性能，和图 15 的 FTIR 图谱相一致。

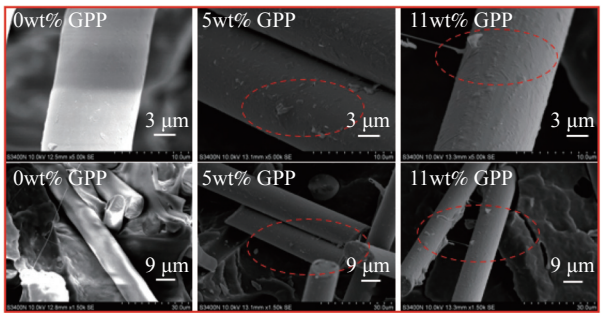


图 16 添加 0wt%GPP、5wt%GPP 和 11wt%GPP 的 PP-GF 复合材料的断面形貌
Fig. 16 Section morphology of PP-GF composites with 0wt%GPP, 5wt%GPP and 11wt%GPP

2.7 PP-GF 复合材料的泊松比

图 17 为添加 0wt%GPP、5wt%GPP 和 11wt%GPP 复合材料的横向应变，PP-GF 复合材料随着时间

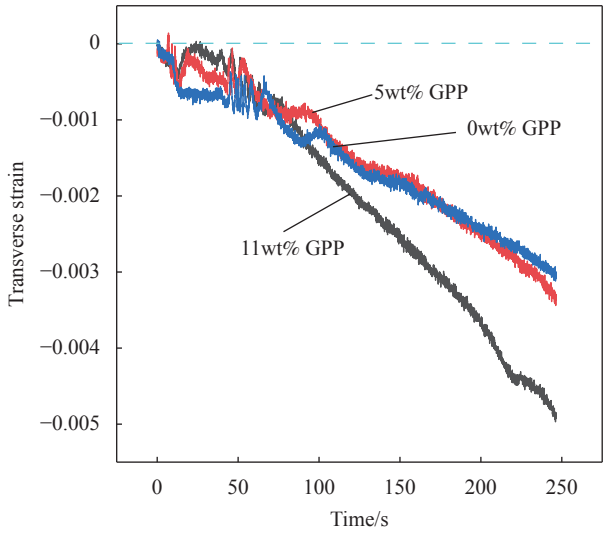


图 17 添加 0wt%GPP、5wt%GPP 和 11wt%GPP 的 PP-GF 复合材料样品横向应变曲线

Fig. 17 Lateral strain diagram of PP-GF composites with 0wt%GPP, 5wt%GPP and 11wt%GPP

延长, 横向应变慢慢减小。添加 0wt%GPP 复合材料横向应变减小幅度要小于添加 5wt%GPP 和 11wt%GPP 的复合材料, 结果表明添加 0wt%GPP 的样品拉伸过程中, 玻璃纤维形成了脱嵌, 而添加 5wt%GPP 和 11wt%GPP 的样品拉伸过程中玻璃纤维与聚丙烯形成了界面层, 增加了树脂与玻璃纤维界面相容性, 拉伸时玻璃纤维向拉伸方向有一定的排布趋势, 所以添加 11wt%GPP 样品的横向应变幅度变化较大。

图 18 为添加不同含量 GPP 的 PP-GF 复合材料泊松比测试结果。随着时间增加, 添加 0wt%GPP、5wt%GPP 和 11wt%GPP 的样品拉伸过程中在任意时间泊松比都为正值。添加 0wt%GPP 样品的泊松比是 0.425; 而添加 5wt%GPP 和 11wt%GPP 样品的泊松比是 0.35 和 0.40。实验结果表明添加了 GPP, 复合材料泊松比变小。泊松比越小, 断裂强度和冲击韧性越好^[31]。结果表明 GPP 增加了 PP-GF 复合材料的界面相互作用, 提高了力学性能。

3 结论

采用固相法制备了三元单体接枝聚丙烯 (GPP), 探究了 GPP 作为界面改性剂对聚丙烯-玻璃纤维 (PP-GF) 复合材料力学性能和泊松比的影响, 发现界面改性对力学性能、横向应变和泊松比会有一定影响。

(1) 随着 GPP 的增加, 拉伸强度、弯曲强度和冲击强度都会出现不同程度的增加, GPP 提高了

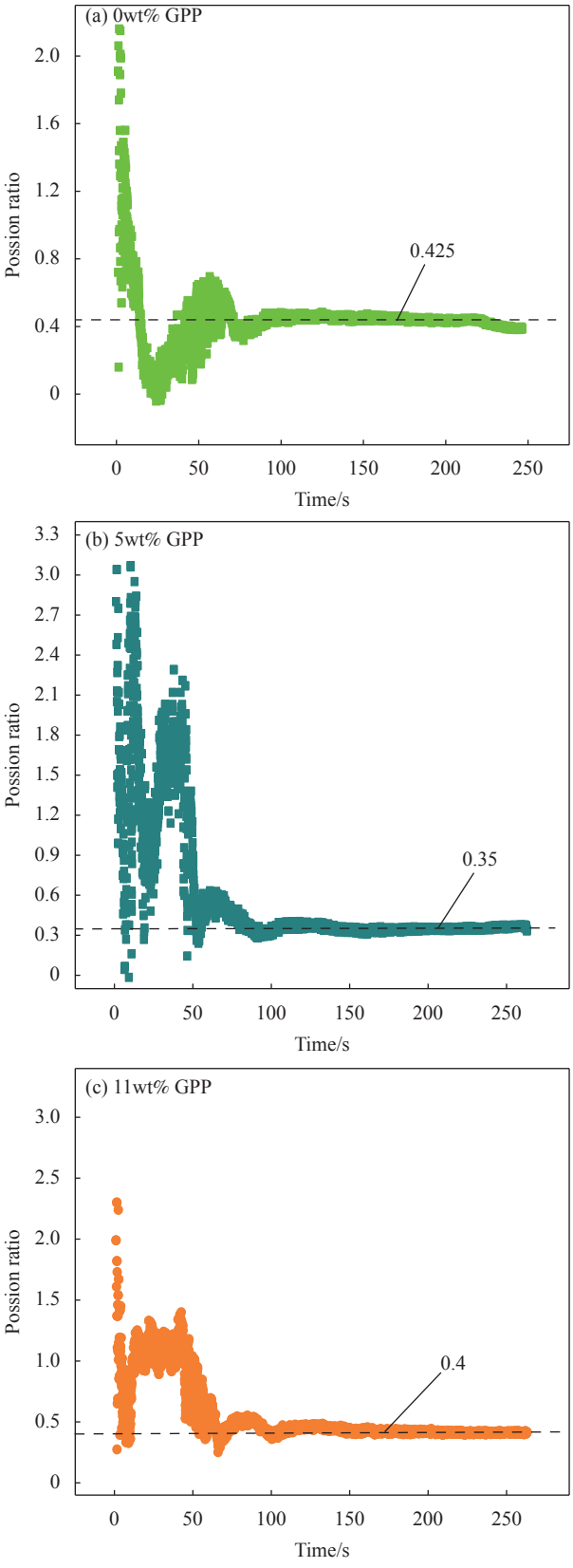


图 18 添加 0wt%GPP、5wt%GPP 和 11wt%GPP 的 PP-GF 复合材料泊松比测试结果

Fig. 18 Poisson's ratio test results for PP-GF composites with 0wt%GPP, 5wt%GPP and 11wt%GPP

PP-GF 复合材料界面相容性, 在添加 7wt% 的 GPP 时玻璃纤维界形成了完整的界面层, PP-GF 复合材料的综合性能最佳。

(2) 随着 GPP 的增加, 储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 都在增加, G' 增加的幅度大于 G'' , 说明在 180℃ 下测试弹性要大于粘性。PP-GF 复合材料添加 7wt% 相容剂时, 相容剂与玻璃纤维相互作用最好, 与力学性能分析结果相符。

(3) 随着 GPP 相容剂的加入, 结晶温度和熔融温度明显下降, 说明 GPP 相容剂能促进结晶, 加速分子链蠕动, 引起 PP-GF 复合材料微观结构发生改变。

(4) 通过截面形貌和红外分析, 添加 5wt%GPP 和 11wt%GPP 的样品都会残留接枝聚丙烯树脂在玻璃纤维上, 玻璃纤维被拔出残留一定树脂。说明 GPP 相容剂和玻璃纤维形成了界面层, 能够提高玻璃在聚丙烯上的应力传递, 从而提高了力学性能。

(5) 加入 GPP 能加增加 PP-GF 复合材料横向应变, 且能使泊松比变小, 结果表明 GPP 能有效传递了玻璃纤维上的应力, 提高 PP-GF 复合材料力学性能。

参考文献:

[1] KHANDELWAL S, RHEE K Y. Recent advances in basalt-fiber-reinforced composites: Tailoring the fiber-matrix interface[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 192: 108011.

[2] XIE Z, WU K, LIU D, et al. One-step alkyl-modification on boron nitride nanosheets for polypropylene nanocomposites with enhanced thermal conductivity and ultra-low dielectric loss[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 208: 108756.

[3] AGARWAL J, MOHANTY S, NAYAK SK. Influence of cellulose nanocrystal/sisal fiber on the mechanical, thermal, and morphological performance of polypropylene hybrid composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 78(3): 1609-1635.

[4] AGARWAL J, MOHANTY S, NAYAK SK. Valorization of pineapple peel waste and sisal fiber: Study of cellulose nanocrystals on polypropylene nano-composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(42): e49291.

[5] ALEXANDRESCU L, SNMEZ M, GEORGES-CU M, et al. Polyamide/Polypropylene/graphite nanocomposites with functional compatibilizers: Morpho-structural and physico-

mechanical characterization[J]. *Procedia Structural Integrity*, 2017, 5: 675-682.

[6] SZABO L, IMANISHI S, HIROSE D, et al. Mussel-inspired design of a carbon fiber-cellulosic polymer interface toward engineered biobased carbon fiber-reinforced composites[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(42): 27072-27082.

[7] BORYSIK S, GRZABKA A, ODALANOW-SKA M, et al. The effect of chemical modification of wood in ionic liquids on the super-molecular structure and mechanical properties of wood/poly-propylene composites[J]. *Cellulose*, 2018, 25(8): 4639-4652.

[8] HAJJ EI N, SEIF S, SALIBA K, et al. Recycling of plastic mixture wastes as carrier resin for short glass fiber composites[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 11(5): 2261-2271.

[9] HAJJ EI N, SEIF S, ZGHEIB N K. Recycling of poly(propylene)-based car bumpers as carrier resin for short glass fiber composites[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 23(1): 288-300.

[10] DONG Y, BHATTACHARYYA D. Effects of clay type, clay/compatibilizer content and matrix viscosity on the mechanical properties of Polypropylene/organoclay nanocomposites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 39(7): 1177-1191.

[11] FRANCISZCZAK P, KALNINS K, BLEDKI K A. Hybridisation of man-made cellulose and glass reinforcement in short-fibre composites for injection moulding-Effects on mechanical performance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 145: 14-27.

[12] RAHMAN A N, HASSAN A, HEIDARIAN J. Effect of compatibilizer on the properties of polypropylene/glass fibre/nanoclay composites[J]. *Polimeros*, 2018, 28(2): 103-111.

[13] JIANG J W, PARK H S. Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4727.

[14] ZHOU G, SUN Q, LI D, et al. Meso-scale modeling and damage analysis of carbon/epoxy woven fabric composite under in-plane tension and compression loadings[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, 190: 1-42.

[15] MENTRASTI L, MOLARI L, FABIANI M. Poisson's ratio bounds in orthotropic materials. Application to natural composites: Wood, bamboo and Arundo donax[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 209: 108612.

[16] YAN X, CAYLA A, DEVAUX E, et al. Simultaneous surface modification and mechanical enhancement of micro/nano-fiber fabrics achieved by Janus particles[J]. *Express Polymer Letters*, 2021, 15(7): 626-640.

- [17] WAN H, FAN L, HAN Q, et al. Micromechanical modeling over two length-scales for elastic properties of graphene nanoplatelet/graphite fiber/polyimide composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 262: 124255.
- [18] 刘冬冬, 扈艳红, 张芳芳, 等. 叠氮苯并咪唑偶联剂增强国产芳纶-聚三唑树脂复合材料界面[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(2): 336-344.
LIU Dongdong, HU Yanhong, ZHANG Fangfang, et al. The interface of domestic aramid-polytriazole resin composites was reinforced by azido benzimidazole coupling agent[J]. *Acta Materae Compositae Sinica*, 2017, 34(2): 336-344(in Chinese).
- [19] WEI K, PENG Y, QU Z, et al. A cellular meta-structure incorporating coupled negative thermal expansion and negative Poisson's ratio[J]. *Inter-national Journal of Solids and Structures*, 2018, 150: 255-267.
- [20] 杨霞, 杨鸣波, 李忠明, 等. 具有负泊松比效应的聚烯烃共混物[J]. *高分子学报*, 2003(2): 221-224.
YANG Xia, YANG Mingbo, LI Zhongming, et al. The negative Poisson's ratio effect of polyolefin blends[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003(2): 221-224(in Chinese).
- [21] ZHANG M, COLBY R, MILNER S, et al. Synthesis and characterization of maleic anhydride grafted polypropylene with a well-defined molecular structure[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 4313-4323.
- [22] 陈森灿, 刘涛, 赵玲, 等. 非水滴定和傅立叶红外光谱在聚丙烯马来酸酐接枝物表征中的应用[J]. *功能高分子学报*. 2005, 18(2): 335-339.
CHEN Miaocan, LIU Tao, ZHAO Ling, et al. Characterization of polypropylene maleic anhydride grafts by non-droplet steady-state and Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Functional Polymers*[J]. 2005, 18(2): 335-339. (in Chinese)
- [23] International Organization for Standardization. Plastics-Determination of tensile properties-Part 1: General principles: ISO 527-1:2012[S]. Geneva: ISO, 2012.
- [24] International Organization for Standardization. Plastics-Determination of flexural properties: ISO 178:2019(E)[S]. ISO:Geneva, 2019.
- [25] International Organization for Standardization. Plastics-Determination of Charpy impact properties-Part 1: Non-instrumented impact test: ISO 527-1:2010[S]. ISO:Geneva, 2010.
- [26] TURCSANYI B, PUKANSZKY B, TUDOS F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1988, 7(2): 160-162.
- [27] PUKÁNSZKY B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites[J]. *Composites*, 1990, 21: 255-262.
- [28] YING Z, WU D, ZHANG M, et al. Polylactide/basalt fiber composites with tailorable mechanical properties: effect of surface treatment of fibers and annealing[J]. *Composite Structures*, 2017, 176: 1020-1027.
- [29] BETTINI S, BICUDO A, AUGUSTO I, et al. Investigation on the use of coir fiber as alternative reinforcement in polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118: 2841-2848.
- [30] SABRI I, BAKAR M, ROSDI N, et al. Effects on MAPP compatibilizer on mechanical properties of kenaf core fibre/graphene nanoplatelets reinforced polypropylene hybrid composites[C]. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 596: 012023.
- [31] 陈家俊, 白绘宇, 王伟, 等. 动态流变学对PVDF/PTW共混物相容性研究[J]. *高分子学报*, 2016(3): 315-323.
CHEN Jiajun, BAI Huiyu, WANG Wei, et al. Study on the compatibility of PVDF/PTW blends by dynamic rheology[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(3): 315-323(in Chinese).
- [32] MUZATA T S, L J P, KAR G P, et al. Phase miscibility and dynamic heterogeneity in PMMA/SAN blends through solvent free reactive grafting of SAN on graphene oxide[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 19470-19485.
- [33] 刘文庆, 李强, 姜秉元. 泊松比对复合材料层板断裂韧性的影响[J]. *纤维复合材料*, 2001(2): 27-28.
LIU Wenqing, LI Qiang, JIANG Bingyuan. Effect of Poisson's ratio on fracture toughness of composite laminates[J]. *Fiber Composites*, 2001(2): 27-28(in Chinese).